МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2023, том 13, № 4, с. 331–344

УДК 66.081.63

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ КОМПОЗИТОВ ПАН С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

© 2023 г. А. А. Юшкин[a], *, А. В. Балынин[a], А. П. Небесская[a], М. Н. Ефимов[a], Д. С. Бахтин[a], С. А. Баскаков[b], А. Ю. Канатьева[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия*

[b] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

**e-mail: Halex@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.
После доработки 14.03.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

В работе были получены мембраны из ПАН с добавлением частиц оксида графена (ОГ), пиролизованного под воздействием ИК-излучения ПАН (ИК-ПАН-а) и наноалмазов (НА). Исследована структура пор полученных мембран. Показано, что добавление углеродных компонентов незначительно снижает средний размер пор мембран с 17 до 12–15 нм, что приводит к снижению проницаемости мембран по воде со 158 до 80.9–119.9 кг/м^2 ч атм. При этом добавление частиц приводило к гидрофилизации поверхности – угол смачивания по воде снижался с 65° до 48°–55°, что способствовало увеличению потока растворов нефти в толуоле в 2–3 раза по сравнению с ПАН мембраной. В то же время, добавление ГО и ИК-ПАН-а способствовало значительному усилению необратимого засорения мембраны. С другой стороны, добавление наноалмазов не только позволило снизить общее засорение мембраны и повысить проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/м^2 ч атм, но и позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола. Задерживающая способность мембран с добавлением НА при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%.

Ключевые слова: ПАН, мембрана, модификация, наноалмазы, оксид графена, ультрафильтрация, разделение нефти

DOI: 10.31857/S2218117223040077, **EDN:** RTHTQP

1. ВВЕДЕНИЕ

Нефть – комплексная субстанция, которая состоит из большого количества компонентов. Наиболее тяжелые соединения, входящие в состав нефти, относятся к смолисто-асфальтеновой фракции [1]. Самые полярные и высокомолекулярные соединения относятся к классу асфальтенов. Такие соединения включают большое количество полициклических ароматических или нафтеновых ядер. Как следствие, асфальтены растворяются в ароматических углеводородах, но практически не растворимы в алканах. В результате, при смешении нефтей может происходить агрегирование молекул асфальтенов с образованием нерастворимых частиц размером 5–300 нм [2, 3]. Это приводит к формированию отложений асфальтенов, которые снижают пропускную способность трубопроводов и приводят к повреждению оборудования. По мере выработки месторождений нефти доля смолисто-асфальтеновой фракции в них увеличивается. Это повышает интерес к разработке методов промысловой деасфальтизации тяжелых высоковязких нефтей.

Ранее в работе [4] была показана возможность применения мембран из полиакрилонитрила (ПАН) для селективного отделения склонных к агрегированию асфальтенов типа “континент” от молекул типа “архипелаг”. Отмечается, что при фильтрации через ультрафильтрационные мембраны при общей сравнительно не высокой величине задерживающей способности на уровне 35–67%, задерживаются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%, что позволяет отделять наиболее склонные к агломерации молекулы [4].

В вышеупомянутой работе использовались мембраны из ПАН. Данный полимер получил широкое распространение в качестве мембранного материала, а также применяется в текстильной промышленности и в качестве прекурсора для создания углеродных материалов [5–7]. ПАН – полукристаллический полимер, нерастворимый в большинстве классов растворителей, прежде всего

в малополярных жидкостях, к которым, в числе прочего, относятся углеводороды и спирты [7–9]. Мембраны из ПАН обладают хорошими механическими свойствами, термической и химической устойчивостью, при сравнительно низкой стоимости [10, 11]. По сравнению с такими распространенными полимерами как, например, поливинилиденфторидом, полисульфоном и полиэфирсульфоном, ПАН отличается высокой устойчивостью к загрязнению органическими соединениями [7, 12, 13], что делает его наиболее перспективным материалом для разделения углеводородов, так как существенной проблемой при фильтрации нефти является засорение мембран [14]. Как было показано в работе [4], при использовании ПАН мембран полностью предотвратить засорение мембран при фильтрации нефтепродуктов не удается. Это делает актуальным дальнейшее повышение устойчивости мембран к засорению путем их модификации [7].

Методы модификации мембран можно разбить на несколько наиболее распространенных направлений: модификация поверхности мембран [15, 16], химическая прививка [17–19], добавление различных наночастиц [20–23]. Среди этих стратегий добавление наночастиц является наиболее популярной методикой для повышения устойчивости мембран к засорению, что связано с большим разнообразием возможных наполнителей [19, 20, 24]. В качестве наполнителей использовали такие материалы как оксид графена (ОГ) [25–27], углеродные нанотрубки [28], активированный уголь [29], наноалмазы (НА) [20, 30], соли серебра [23, 31] и меди [32], оксиды титана [33, 34], кремния [35], алюминия [36] и железа [37].

ОГ это двумерный материал атомарной толщины, который содержит карбоксильные и гидроксильные группы по краям своей базовой плоскости. Данный материал придает поверхности гидрофильные свойства, что особенно актуально для противодействия накоплению на поверхности мембран углеводородных компонентов [27]. Первоначально ОГ использовался в качестве самостоятельного мембранного материала в форме молекулярного сита, однако масштабирование создания таких мембран оказалось чрезвычайно дорогостоящей задачей [26]. В связи с этим, многочисленные исследования были посвящены созданию мембран из нанокомпозитов ОГ/полимер. В работе [27] были созданы супергидрофильные мембраны, состоящие из ПАН волокон с нанесенными на них листами ОГ для разделения водо-маслянных эмульсий. Мембраны имели производительность 10 $м^3/м^2$ ч и задерживали 98% капель смазочного масла демонстрируя при этом превосходную стойкость к засорению. Авторы связали высокую стойкость мембран к засорению с гидрофильностью их поверхности, а также морфологией.

Еще один тип частиц, интересный с точки зрения улучшения характеристик мембран, это наноалмазы [20]. Одной из проблем, связанных с внедрением наночастиц в полимерную матрицу, является агрегация, вызванная их взаимодействием. Отличительной особенностью НА является сравнительная простота нанесения на их поверхность различных функциональных групп с целью придания поверхности мембран требуемых свойств. Это обеспечивает данному типу наночастиц большой спектр возможностей для предотвращения агрегации [38]. Важными преимуществами НА также являются низкая стоимость, биосовместимость, нетоксичность, большая площадь поверхности, механическая и химическая стабильность [39, 40].

Недавно был разработан новый метод синтеза микропористых углеродных материалов на основе полимеров с использованием инфракрасного излучения [41, 42]. Путем пиролиза исходного ПАН в присутствии гидроксида калия был получен высокопористый углеродный материал ИК-ПАН-а, который помимо углерода содержит значительное количество азота, а поверхность насыщена кислородными группами C–O–C, C=O, –COOH [42]. ИК-синтез обеспечивает значительное сокращение времени активации и может применяться не только к ПАН, но и к другим полимерным материалам [43, 44]. Полученные данным методом углеродные частицы ИК-ПАН-а характеризуются высокой удельной площадью поверхности более 2000 $м^2/г$ [45]. В работе [46] было показано, что добавление частиц ИК-ПАН-а в комбинации со сшивкой позволяет существенно снизить скорость старения ПТМСП мембран.

Таким образом, целью данной работы является получение ультрафильтрационных мембран из ПАН с добавлением углеродных частиц различной природы и размера с целью повышения устойчивости мембран к засорению в процессе фильтрационного выделения асфальтенов из нефти. В качестве наполнителя в данной работе использовали оксид графена, наноалмазы детонационного синтеза и пористый активированный углеродный материал на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН-а). Такой выбор позволяет исследовать влияние трех типов частиц, отличающихся как по химической структуре, так и по геометрическим параметрам, в частности, размеру и удельной площади поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались мембраны из лабораторно синтезированного ПАН. Синтез ПАН для получения мембран проводили в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной си-

стемы из пероксодисульфата аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$) и дитионита натрия ($Na_2S_2O_4$) в качестве инициаторов по методике, описанной в работе [7]. Для синтеза полимера в работе использовали акрилонитрил производства Fluka (Швейцария). Для этого в колбу Эрленмейера, содержащую 300 мл бидистиллированной воды последовательно добавляли серную кислоту и мономер: $[H_2SO_4] = 1.9 \times \times 10^{-2}$ моль/л, [акрилонитрил] = 1.27 моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в концентрациях: $[(NH_4)_2S_2O_8] = 5.88 \times 10^{-3}$ моль/л, $[Na_2S_2O_4] = 2.52 \times 10^{-3}$ моль/л. Колбу взбалтывали и помещали в термостат на 40 мин при 60°C. Затем к имеющейся эмульсии добавляли 100 мл водного раствора серной кислоты и мономера с концентрациями: $[H_2SO_4] = 1.9 \times 10^{-2}$ моль/л, [акрилонитрил] = 0.66 моль/л, после чего реакция продолжалась в течение 4 ч [7].

Исследование молекулярно-массовых характеристик полученного полимера было проведено методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50°C в ДМФА. Средняя молекулярная масса синтезированного ПАН $M_w = 118800$ [7].

Синтез оксида графена проводился по методике, ранее описанной в работе [47]. В сосуд с тефлоновой мешалкой помещали 20 г графитового порошка и 650 мл концентрированной H_2SO_4. Во время перемешивания добавляли 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревали при 45°C до появления синего цвета бисульфата графита. Затем смесь охлаждали до 10–15°C и в течение 5 ч постепенно добавляли 72 г $KMnO_4$, поддерживая температуру ниже 20°C. Полученную смесь нагревали до 40°C и перемешивали до пастообразного состояния и оставляли на 24 ч. Затем смесь охлаждали до 10–15°C и медленно добавляли 120 мл воды. Смесь выдерживали в течение 1 ч при температуре 45°C, затем добавляли 1 л воды при охлаждении смеси до 10–15°C [47]. Полученную суспензию переливали в стеклянный сосуд емкостью 3 л и медленно добавляли 70 мл 28%-ной концентрированной H_2O_2 таким образом, чтобы избежать образования пены. Теплую смесь центрифугировали, осадок диспергировали в 3%-ном растворе HCl (2 л) и снова центрифугировали. Эту операцию повторяли 4–5 раз. Затем образец ОГ разбавляли 25 л дистиллированной воды и промывали до тех пор, пока pH промывной воды становилась не ниже 4. Удельная площадь поверхности полученного ОГ составляет 23 м^2/г.

Наноалмазы получали из типовой шихты детонационного синтеза в газовой среде термоокислительной очисткой с последующим выделением продукта из водной суспензии методом высушивания в конвекционных сушилках (Центр интенсивных технологий СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург) [48]. Подробно синтез и характеризация данных наноалмазов были представлены ранее в работе [48]. Средний размер полученных наноалмазов составляет около 5 нм, а удельная площадь поверхности 286 м^2/г.

Для получения ИК-ПАН-а в работе использовали порошок ПАН, синтез которого описан выше. Для получения активированного углеродного материала сначала ПАН подвергали термической обработке под действием ИК-излучения на воздухе при 220°C в течение 20 мин. Полученный порошок пропитывали водным раствором гидроксида калия с массовым соотношением порошка полиакрилонитрила к KOH равным 1. Суспензию выдерживали при комнатной температуре 24 ч, после чего последовательно сушили в термо- и вакуумном шкафу при 70 и 120°C, соответственно, до постоянного веса [49]. Далее проводили отжиг при 800°C в азотной атмосфере в течение 2 мин в печи ИК-отжига по методике, описанной в работе [42]. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Затем последовательно сушили в термо- и вакуумном шкафу при 70 и 120°C, соответственно [49]. Полученный порошок был дополнительно размолот по методике, описанной в работе [46] для получения частиц размером 0.5–0.8 мкм. Полученный ИК-ПАН-а характеризуется высокой удельной площадью поверхности 2121 м^2/г [45].

На основе синтезированных материалов были приготовлены растворы, содержащие 20 мас. % полимера, а также 0.1 или 0.5 мас. % наполнителя. В пересчете на соотношение наполнитель/полимер это соответствует 0.5 и 2.5 мас. %. В качестве растворителя для приготовления растворов использовался НМП (Хч, пр-во Химмед, Россия). Для получения формовочного раствора в колбу сначала насыпали порошок углеродного компонента. Следом заливали растворитель и размешивали на магнитной мешалке (IKA C-MAG HS 10) в течении 30–60 мин. Далее полученную суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течении 30 мин [7]. После этого, в колбу добавляли полиакрилонитрил после чего полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 72 ч со скоростью 50 об./мин при комнатной температуре (20–25°C). После истечения указанного времени раствор 30 мин повторно обрабатывали ультразвуком. Полученный раствор хранился в закрытой банке при комнатной температуре и влажности не более 25% [7].

Формовочный раствор с помощью ракли наносили на очищенное ацетоном полированное стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Далее стекло с нанесенным раствором быстро погружали в дистиллированную воду таким образом, чтобы не было брызг, а фронт воды двигался вдоль поверхности

мембраны в том же направлении что и ракля (температура воды составляла 20°C) [7]. После отслаивания мембраны, которое происходило через несколько секунд после погружения, стекло вынималось, а полученная мембрана выдерживалась в ванне в течение 5 мин. Сформованную мембрану переносили в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой, где ее оставляли на 24 ч. Далее мембрану помещали в этанол не менее чем на 24 ч, после которого мембрану еще на 24 ч помещали в изобутанол (ХЧ, Химмед, Россия). После изобутанола с пленки с помощью фильтровальной бумаги убирали лишнюю жидкость и оставляли в вытяжном шкафу между двумя листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре и влажности 20% до полного высыхания. Изобутанол имеет низкое поверхностное натяжение, что позволяет предотвратить схлопывание пор мембраны в процессе высушивания [7]. Из каждого формовочного раствора были приготовлены по три мембраны полученных в идентичных условиях для каждой из которых был проведен весь комплекс измерений. Представленные в работе результаты являются результатом усреднения значений, полученных для трех идентичных мембран. Для полученных образцов была измерена толщина, которая составляла 100–130 мкм. Измерения проводились на микрометре Mitutoyo 273 Quick Step с точностью ±3 мкм [7].

В ходе получения и последующих исследований мембран не было признаков вымывания наполнителей. В частности, осадительная ванна не окрашивалась, хотя присутствие углеродных частиц в формовочном растворе и мембране придавали ей характерный цвет (НА – серо-зеленый, ОГ – черный и ИК-ПАН-а – серый). Изменение окраса мембран после фильтрации также не происходило. Тем не менее, в связи с теоретической вероятностью потери части углеродных частиц, для корректности все образцы промаркированы в соответствии с долей наполнителя в формовочном растворе (0.1 и 0.5 мас. %).

В работе были определены значения углов смачивания поверхности мембраны по воде. Измерения проводились методом лежащей капли при помощи гониометра ЛК-1. Видеофиксация и последующая цифровая обработка изображений капель для вычисления величин углов по уравнению Юнга–Лапласа проводилась при помощи программного обеспечения DropShape. Погрешность измерений составляла ±1°. Температура проведения измерений составляла 23 ± 2°C [50].

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML по методике детально описанной в работе [7]. Смачивающая и не смачивающая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле (смачивающая фаза) и изобутанола в воде (водная фаза) соответственно, полученные путем расслаивания смеси воды и изобутанола в соотношении 1 : 4 при температуре проведения измерений (20°C). Основным параметром, используемым в данной работе, являлся средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP). MFP определялся как такой размер пор, что 50% потока проникает через поры большего размера и 50% потока проникает через поры меньшего размера. Данный показатель выше среднечисленного размера пор, так как учитывает, что более крупные поры вносят больший вклад в общий поток через мембрану. Величина MFP рассчитывается для давления, при котором величина проницаемости равна 50% от максимального значения для данного измерения [7].

Одновременно с величиной MFP определяли размер наибольшей поры, который рассчитывался для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин, что чуть выше погрешности, но существенно ниже потока, наблюдавшегося через полностью смоченные мембраны (обычно – 0.3–10 мл/мин) [7].

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации осуществлялось постоянное перемешивания раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об./мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см^2. Объем жидкости, заливаемой в ячейку составлял 900 мл. Трансмембранное давление в процессе фильтрации поддерживали на уровне 5 атм для всех экспериментов [7].

Все получаемые мембраны были охарактеризованы с точки зрения проницаемости по воде. Фильтрация проводилась до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. В качестве значения проницаемости мембраны брали среднее из значений проницаемости измеренных после завершения периода начальной релаксации мембраны [7]. Разброс значений, полученных в ходе одного эксперимента не превышал 7%, а разброс характеристик разных образцов, полученных в идентичных условиях не превышал 10%. В случае если объем жидкости в ячейке уменьшался ниже 10% от исходного объема до достижения постоянного значения проницаемости, то фильтрацию останавливали, сбросив давление, и ячейку повторно заполняли жидкостью после чего фильтрацию возобновляли.

Проницаемость мембраны (P) рассчитывали по следующей формуле:

$$P = \frac{m}{\rho S \Delta t \Delta p}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата (г) прошедшего через мембрану с площадью S (м^2) в течение времени Δt (ч), ρ – плотность жидкости (г/см^3), Δp – трансмембранное давление [43].

Для исследования разделительных характеристик мембран были приготовлены растворы содержание 10 и 100 г/л нефти в толуоле. В работе использовался нефть с Салымского месторождения. По данным, полученным из Росгеолфонда, содержание асфальтенов в Салымском месторождении составляет от 2.42 до 5.40%. Для приготовления растворов в мерный стакан наливали требуемое количество нефти, после чего доливали толуол до нужного объема. В результате были получены растворы, в которых содержание асфальтеновой фракции может быть оценено на уровне 0.5–5 г/л. Приготовленные растворы оставляли перемешиваться на несколько часов на магнитной мешалке.

Проницаемость по воде и разделительные характеристики при фильтрации растворов нефти измерялись для разных образцов вырезанных из одной мембраны. Для образцов, предназначенных для разделения нефти, первоначально определяли проницаемость по толуолу по методике, описанной выше. После завершения фильтрации толуола жидкость из ячейки сливали и заливали 400 мл раствора нефти в толуоле. Через 5 мин после залива раствора, в течение которых осуществлялось постоянное перемешивание жидкости, из ячейки брали пробу жидкости для последующего анализа. После этого в ячейке создавали требуемое трансмембранное давление. В процессе фильтрации растворов нефти производили отбор 10 проб пермеата объемом 10 мл каждая после чего процесс фильтрации останавливали. После фильтрации из ячейки брали на анализ пробу оставшейся жидкости. Далее ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего в ячейку повторно заливался толуол и повторно измерялся поток через мембрану для оценки параметров засорения в процессе фильтрации.

Для оценки задерживающей способности мембран были сняты спектры растворов нефти в толуоле в видимой и УФ областях спектра. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. В качестве раствора сравнения использовался толуол. По мере увеличения длины волны оптическая плотность растворов монотонно уменьшалась.

Задерживающая способность мембраны (R) определяли исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_f) и пермеате (A_p):

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f}\right) \times 100\%. \qquad (2)$$

Согласно закону Бера величина A прямо пропорциональна концентрации компонента, что позволяет использовать в формуле (2) оптическую плотность вместо концентрации. Справедливость закона Бера для используемых растворов была подтверждена для диапазона концентраций нефти 1–100 г/л путем приготовления растворов с различной концентрацией и построения градуировочной кривой для используемых длин волн. Следует отметить, что в случае растворов нефти представленные цифры являются условными, так как вклад в величину оптической плотности вносит широкий спектр компонентов. В то же время, как показали предварительные эксперименты с раствором асфальтенов и различных нефтепродуктов, наибольшую долю света поглощают входящие в состав нефти асфальтены, смолы также вносят вклад, однако он существенно меньше вклада асфальтенов, а оптическая плотность легких углеводородов сопоставима с оптической плотностью толуола в исследованном диапазоне длин волн в связи с чем их вкладом можно пренебречь. Таким образом, определяемые на основе изменения оптической плотности значения задерживающей способности можно условно отнести к задерживанию асфальтеновой фракции.

В исследованных растворах величина оптической плотности монотонно снижалась с увеличением длины волны. В связи с этим для измерения задерживающей способности была выбрана длина волны, для которой оптическая плотность раствора близка к 1, что означает ослабление силы света при прохождении через образец в 10 раз. Для исследуемых растворов такая оптическая плотность наблюдалась при длине волны 550 нм для растворов 10 г/л и 930 нм для растворов 100 г/л.

Для оценки параметров засорения мембраны использовались четыре параметра: Коэффициент общего загрязнения (*TFR*), коэффициент обратимого загрязнения (*RFR*), коэффициент необратимого загрязнения (*IFR*) и коэффициент восстановления потока (*FRR*). *TFR* показывает насколько поток раствора (J_S) был ниже исходного потока чистого растворителя (J_1), что отражает влияние таких факторов как образование гельслоя, концентрационная поляризация, блокировка пор и других. Следует отметить, что вязкость растворов нефти несколько выше чем вязкость чистого толуола, и это, безусловно, сказывается на величине трансмембранного потока, однако при расчетах данный факт не учитывался. Величину *TFR* рассчитывали следующим образом:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_S}{J_1}\right) \times 100\%. \qquad (3)$$

RFR отвечает за обратимую часть падения потока показывая, насколько поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану (J_2) больше потока раствора. Данная величина учитывает вклад в общее засорение обратимых факторов, таких как концентрацион-

ная поляризация и образование гель-слоя. Величину *RFR* рассчитывали следующим образом:

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_S}{J_1}\right) \times 100\%. \quad (4)$$

IFR соответствует необратимой компоненте засорения связанной с забиванием пор и образованием на поверхности мембраны осадка, который не растворяется при замене раствора нефти на чистый толуол. Величину *IFR* рассчитывали следующим образом:

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1}\right) \times 100\%. \quad (5)$$

FRR определяется как отношение потока толуола через мембрану после фильтрации раствора нефти к потоку толуола через исходную мембрану. Данная величина так же, как и *IFR* показывает степень необратимого засорения мембраны. Величину *FFR* рассчитывали следующим образом:

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\%. \quad (6)$$

После ультрафильтрационного разделения для первичной оценки состава нефтяных фракций пермеата, ретентанта и исходного сырья использовали газохроматографический (ГХ) метод. На уровне первичного исследования изменения состава образца могут быть оценены с использованием метода отпечатков пальцев без идентификации индивидуальных соединений, что позволяет отобрать перспективные образцы для дальнейшего более подробного исследования, в частности, для SARA-анализа. Для проведения хроматографического эксперимента использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на колонке SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм. При разделении использовали программирование температуры: 50°C (2 мин) – 4°C/мин – 310°C, газ-носитель гелий класса А, давление на входе колонки 200 кПа, деление потока 1 : 100. Для обработки полученных хроматограмм использовали ПО GC Solution (Япония).

Для характеризации структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали путем предварительной пропитки мембран в изопропаноле с их последующим разламыванием в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~0.01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53) [7].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены мембраны содержащие различное количество углеродных частиц. Анализ СЭМ изображений бокового скола полученных мембран показал, что добавление углеродных компонентов визуально не изменяет структуру пор получаемых мембран (рис. 1).

Все образцы имели схожую структуру с большим количеством вытянутых пальцевидных макропустот. Некоторая вариативность на СЭМ образцов 0.1% ОГ и 0.1% НА, где в нижней части мембраны наблюдаются макропустоты овальной формы, связана с взаимным расположением плоскости рассечения образца и наклона пор возникшего в процессе осаждения. С другой стороны, на поверхности образцов со стороны селективного слоя отчетливо заметно, что с повышением доли наполнителя увеличивается неоднородность поверхности (рис. 2). В наибольшей степени это проявляется для образцов, содержащих частицы ОГ, и в наименьшей степени для ИК-ПАН-а.

В случае мембран с 0.5% ОГ на СЭМ изображениях заметны крупные дефекты микронного размера, которых не наблюдается в случае других мембран. В то же время, для данных мембран не наблюдается выхода на поверхность крупных макропустот. С другой стороны, поверхность мембран, содержащих 0.5% ИК-ПАН-а выглядела ровнее, чем поверхность исходных мембран без добавления наполнителя (рис. 3) при том, что размер частиц ИК-ПАН-а (0.5–0.8 мкм) позволяет наблюдать такие частицы при использованном увеличении. Анализ СЭМ мембран показал, что толщина губчатого слоя на поверхности мембраны составляет от 2.4 до 3.1 мкм (2.8 мкм для мембраны без добавления углеродных частиц). Каких-либо тенденций в изменении данной величины при добавлении углеродных частиц не выявлено. Также можно заметить, что толщина губчатого слоя была больше размера используемых частиц, что важно с точки зрения отсутствия дефектов селективного слоя мембраны.

Измерения размера пор полученных мембран показали, что величина MFP снижался при добавлении частиц с 17 до 12–15 нм (рис. 4*а*). По всей видимости присутствие наполнителя несколько меняет кинетику фазового распада, что и отражается в виде уменьшения размера пор. С другой стороны, величина наибольшей поры при добавлении частиц увеличивалась с 78 до 96–112 нм (рис. 4*б*). Положительным моментом в данном результате является то, что порометрия подтвер-

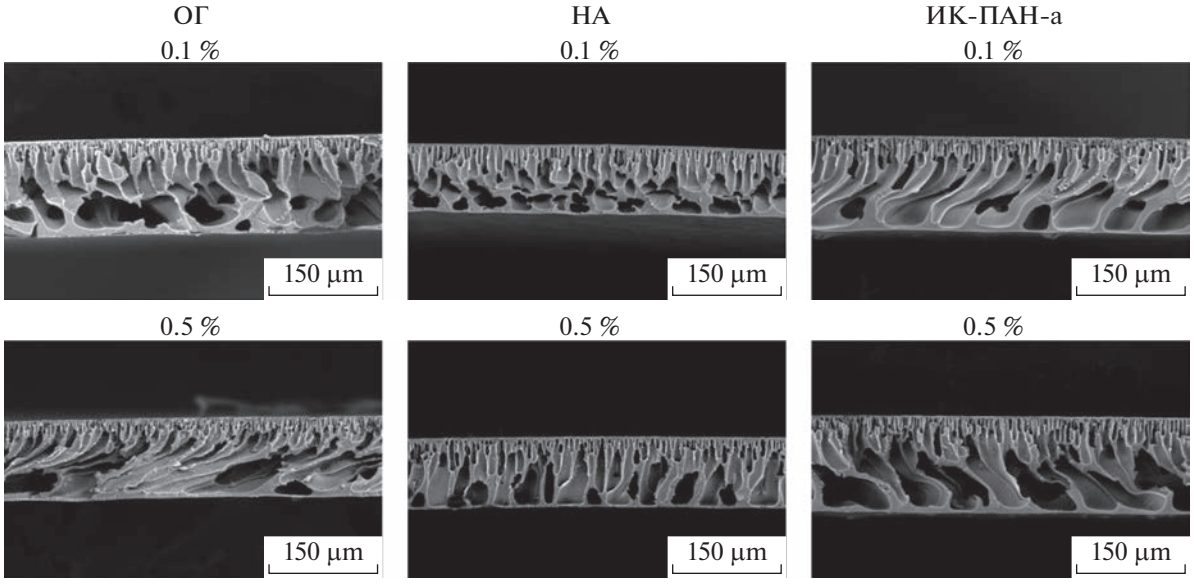

Рис. 1. СЭМ изображения бокового скола мембран с содержанием углеродных частиц 0.1% (сверху) и 0.5% (снизу): ОГ (слева), НА (в центре) и ИК-ПАН-а (справа).

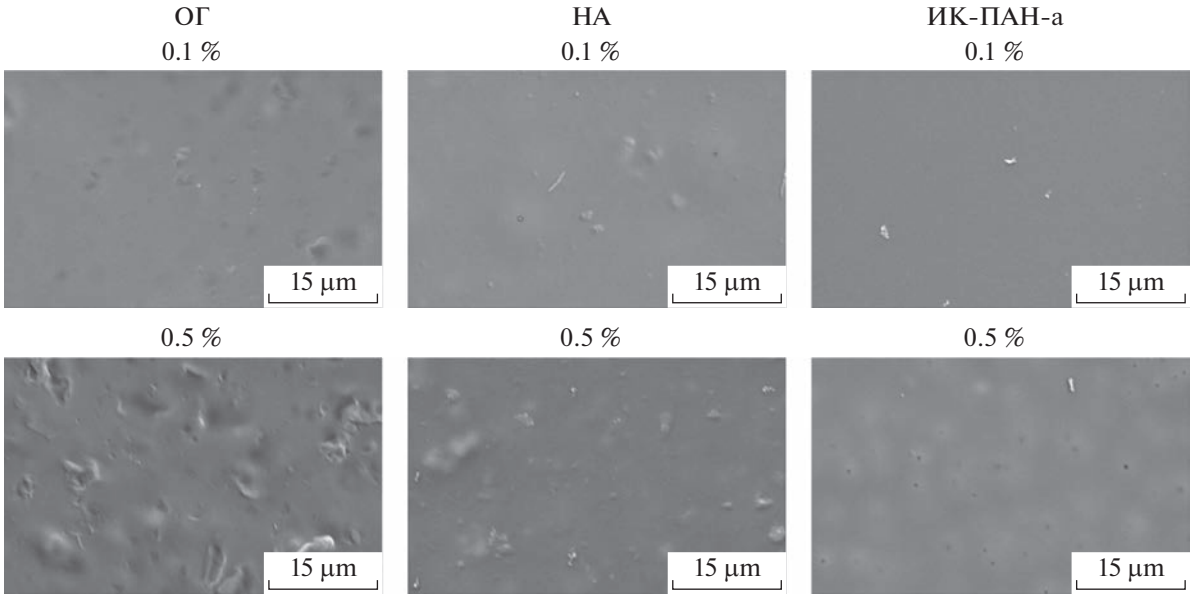

Рис. 2. СЭМ изображения поверхности мембран со стороны селективного слоя с содержанием углеродных частиц 0.1% (сверху) и 0.5% (снизу): ОГ (слева), НА (в центре) и ИК-ПАН-а (справа).

дила отсутствие в мембранах значительных дефектов. Так как использованный метод позволяет определять размеры сквозных пор, по которым возможен транспорт через мембрану, в отличие от СЭМ изображений, где наблюдаются поверхностные пор, то можно заключить, что наблюдаемые на поверхности мембран 0.5% ИК-ПАН-а поры не являются сквозными.

Измерение краевых углов смачивания по воде показало снижение данного показателя для всех трех типов частиц с 65° до 48°–55° (рис. 5), что означает гидрофилизацию поверхности. Для мембран с ОГ эффект был несколько меньше чем для других мембран, а наибольший эффект наблюдался при добавлении наноалмазов. Следует отметить, что гидрофилизация поверхности является фактором, который приводит к снижению засорения мембран органическими молекулами. Так как в данной работе рассматривается процесс фильтрации растворов нефти, где основным фак-

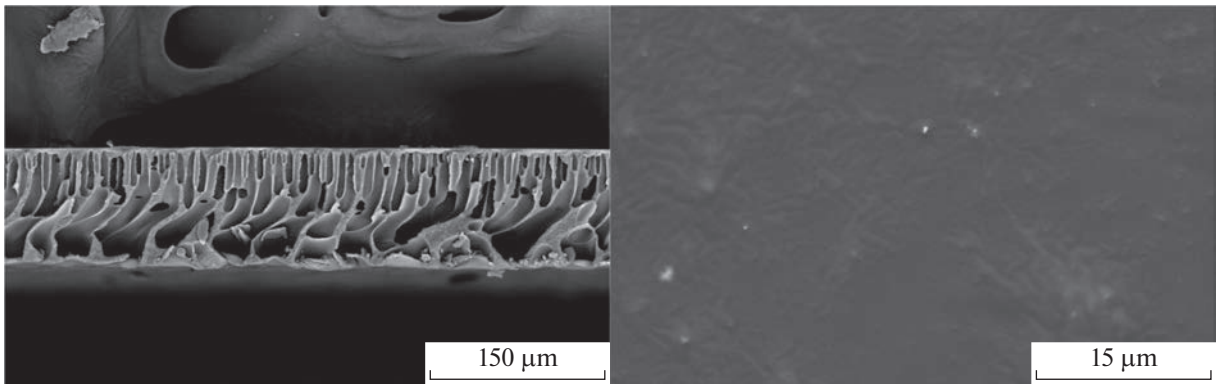

Рис. 3. СЭМ изображения бокового скола (слева) и поверхности со стороны селективного слоя (справа) мембран из 20% растворов ПАН.

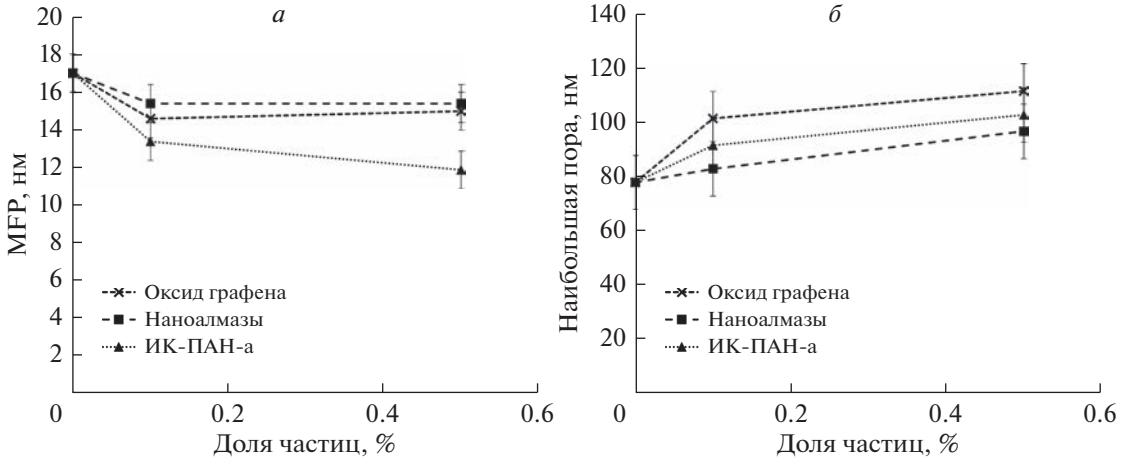

Рис. 4. Размер пор (MFP) (*а*) и размер наибольшей поры (*б*) для мембран с добавлением различных углеродных частиц.

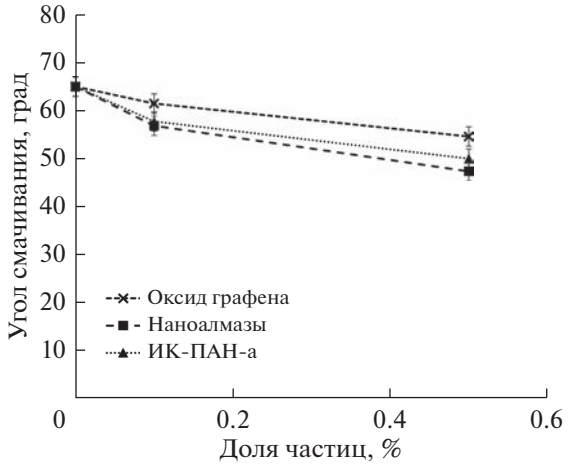

Рис. 5. Углы смачивания мембран водой со стороны селективного слоя в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

тором засорения является отложение асфальтенов, то снижение краевого угла является положительным фактором.

Проницаемость мембран по воде снижалась при добавлении частиц с 158 до 80.9–119.9 кг/м^2 ч атм, что хорошо коррелирует с ранее приведенными данными согласно которым при добавлении углеродных частиц происходит некоторое снижение размера пор (рис. 6). Аналогичные тенденции наблюдались и для проницаемости толуола. В наибольшей степени снижение проницаемости наблюдалось в случае наноалмазов. По всей видимости это связано с тем, что при добавлении наноалмазов снижается также пористость мембран.

В процессе фильтрации растворов нефти 10 г/л было установлено, что добавление углеродных компонентов приводит к увеличению задерживающей способности мембран с 66 до 76–92% (рис. 7*а*). Для мембран с ОГ наблюдаемые задерживания были

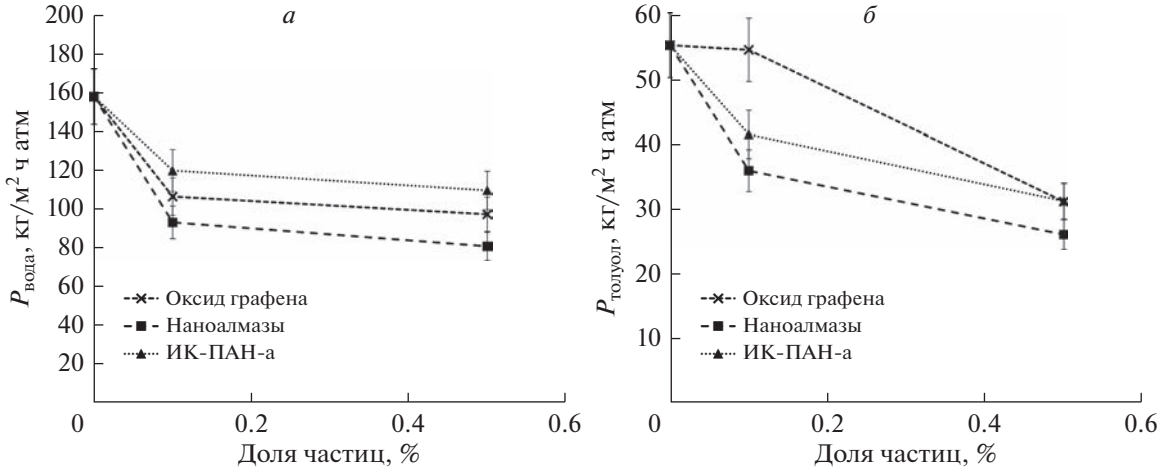

Рис. 6. Проницаемости мембран по воде (*а*) и толуолу (*б*) в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

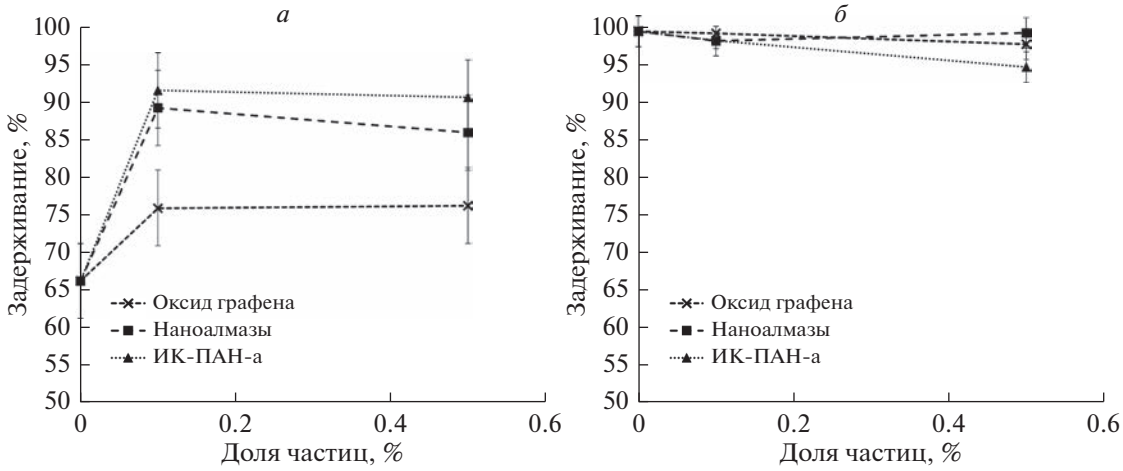

Рис. 7. Задерживающая способность мембран в зависимости от содержания углеродных частиц при фильтрации растворов, содержащих нефть в количестве (*а*) 10 г/л и (*б*) 100 г/л.

ниже, что в целом согласуется с тем, что в данных мембранах наблюдалось увеличение размера наибольшей поры. Таким образом можно отметить влияние двух противоположных тенденций. Первая – снижение среднего размера пор способствует увеличению задерживания, а вторая – увеличение размера наибольшей поры действует в противоположном направлении.

Как было ранее показано в работах [2–4] молекулы асфальтенов в результате агрегирования формируют частицы размером 5–300 нм. Отмечается, что чем выше концентрация асфальтенов, тем крупнее формирующиеся частицы. В связи с тем, что размер пор сопоставим с размером асфальтеновых агрегатов, то уменьшение размеров пор способствовало увеличению задерживания. С другой стороны, наиболее крупные поры пропускают раствор без задерживания, а так как они вносят непропорционально большой вклад в поток через мембрану, то увеличение размера наибольшей поры отрицательно сказывается на величине задерживания. Таким образом, снижение среднего размера пор способствовало увеличению задерживания молекул асфальтенов, однако в случае мембран, содержащих ОГ, увеличение было частично скомпенсировано за счет увеличения размера наибольшей поры.

В случае растворов, содержащих 100 г/л для всех мембран задерживающая способность мембран составляла 95–99.4%, что близко к 100%, причем добавление частиц несколько снижало данный показатель (рис. 7*б*). Можно отметить два эффекта способных привести к такому результату. Первый заключается в образовании на поверх-

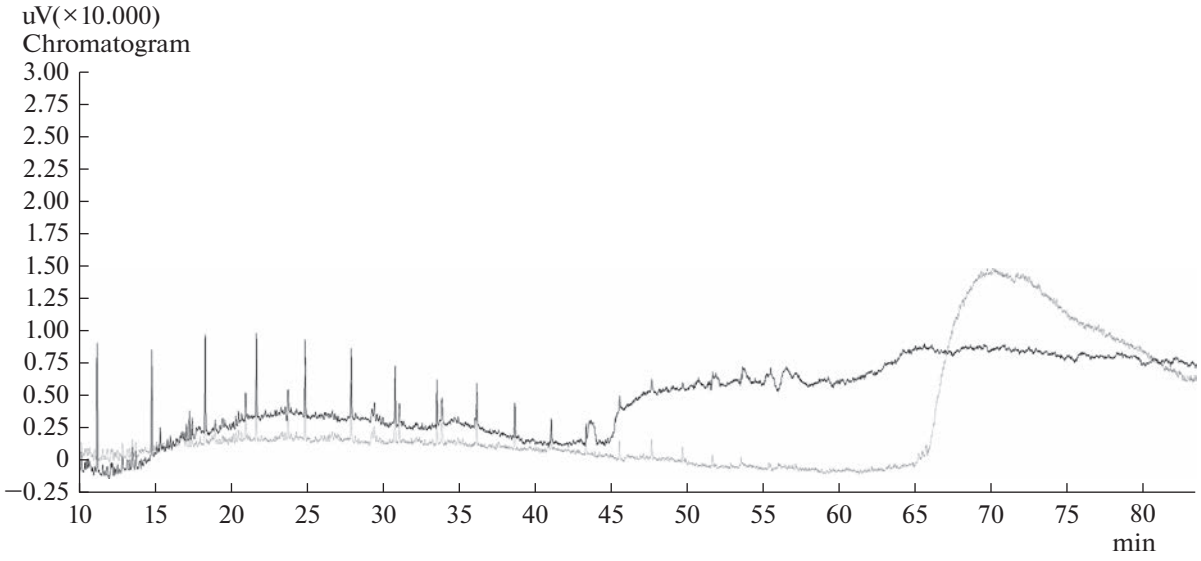

Рис. 8. Хроматограмма исходной смеси (черная) и ретентата (розовая) полученная методом отпечатков пальцев для мембран с 0.5% ОГ.

ности мембран гель-слоя и слоя отложений, которые могут способствовать росту задерживания выступая в роли дополнительного селективного слоя. Более сильное засорение мембран способствует образованию более плотного слоя и, как следствие, более высоким значения задерживания. Второй эффект – увеличение размеров агрегатов асфальтенов с увеличением их концентрации. Если в случае растворов 10 г/л размер агрегатов сопоставим с размером пор, то при увеличении концентрации асфальтенов в 10 раз размер формирующихся частиц оказывается существенно больше размера пор, что приводит к значениям задерживающей способности близкой к 100%. При этом размер частиц оказывается ближе к размеру наибольших пор мембран. В этом случае эффект от увеличения размера наиболее крупных пор начинает оказывать более существенное влияние. Так как оба эффекта могут приводит к идентичному результату на данном этапе невозможно полностью исключить ни один из них.

Определение величин задерживания на основе оптической плотности является удобным методом, позволяющим определять параметры пермеата практически в режиме реального времени. В то же время, в случае таких сложных по составу смесей, какой является нефть данный метод имеет ряд ограничений, а получаемые результаты весьма условны. Поэтому наряду с измерением оптической плотности часть проб отбиралась для исследования методом газовой хроматографии. Сравнение полученных данных проводили методом отпечатков пальцев. ГХ эксперимент в первую очередь позволяет определить состав легкой фракции углеводородных смесей, однако может быть использован и для оценки состава смесей, содержащих достаточно высококипящие компоненты вплоть до тетраконтана, поэтому эффективность мембранного разделения может быть первично оценена по обогащению высококипящей части смеси. На рис. 8 приведены хроматограммы, демонстрирующие обогащение смеси высококипящими компонентами (ретентат) (рис. 8). Как видно из хроматограмм на примере мембраны с 0.5% ОГ ретентат, оказался заметно обогащен компонентами тяжелее тетракозана: пик пентакозана не обнаруживается на хроматограмме сырья, в то время как на хроматограмме ретентата фиксируются пики вплоть до нонакозана. Как видно, использование доступного и быстрого ГХ метода позволяет в первом приближении выявить изменения в составе образца и отобрать пробы для дальнейшего исследования.

Интересно отметить, что ретентат отличается от исходного сырья не только долей высококипящих компонентов, но и распределением алканов и изоалканов. В табл. 1 приведены значения отношений площадей пиков изопреноидов (пристан и фитан) к площадям пиков линейных алканов, хроматографируемых в паре с изопреноидами. Как видно из таблицы, соотношение пристан/гептадекан и фитан/октадекан увеличивается после мембранного разделения для обоих приведенных образцов, что говорит о способности мембраны в большей степени задерживать разветвленные углеводороды по отношению к линейным алканам.

Таким образом, ГХ метод подтверждает те результаты, которые получены на основе данных по оптической плотности. Кроме того, данные ГХ показывают интересный результат, что мембра-

Таблица 1. Соотношения площадей пиков изопреноидов и нормальных алканов в исследуемых образцах

Образец	0.5% ОГ		0.5% ИК-ПАН-а	
	исходная смесь	ретентат	исходная смесь	ретентат
$S(Pr)/S(C_{17}H_{36})$	0.43	0.48	0.46	0.52
$S(Ph)/S(C_{18}H_{38})$	0.64	0.68	0.61	0.72

ны задерживают не только асфальтены, но также и более мелкие молекулы. Механизм, который позволяет задерживать молекулы столь малого размера на данный момент не ясен. В случае процессов нано- и ультрафильтрации водных сред задерживание молекул меньше размера пор возможно по механизмам, связанным с зарядом молекул, прежде всего Доннановское исключение, однако неясно может ли схожий механизм работать в случае неполярных органических сред.

Анализ параметров засорения мембран показал, что во всех случаях поток растворов нефти был существенно ниже, чем поток чистого толуола. В то же время, добавление углеродных частиц приводило к снижению общего засорения мембран (параметр TFR) (рис. 9). Учитывая характер наблюдаемых зависимостей можно сказать, что наблюдаемое снижение засорения логично коррелирует с увеличением гидрофильности мембран, а разница между различными типами углеродных компонентов невелика. Однако анализ других параметров показывает иную картину – при добавлении ГО и ИК-ПАН-а при общем снижении засорения происходит увеличение необратимой компоненты IFR, то есть поток толуола через мембрану после фильтрации растворов нефти был существенно ниже чем поток толуола через исходную мембрану, а снижение засорения про-

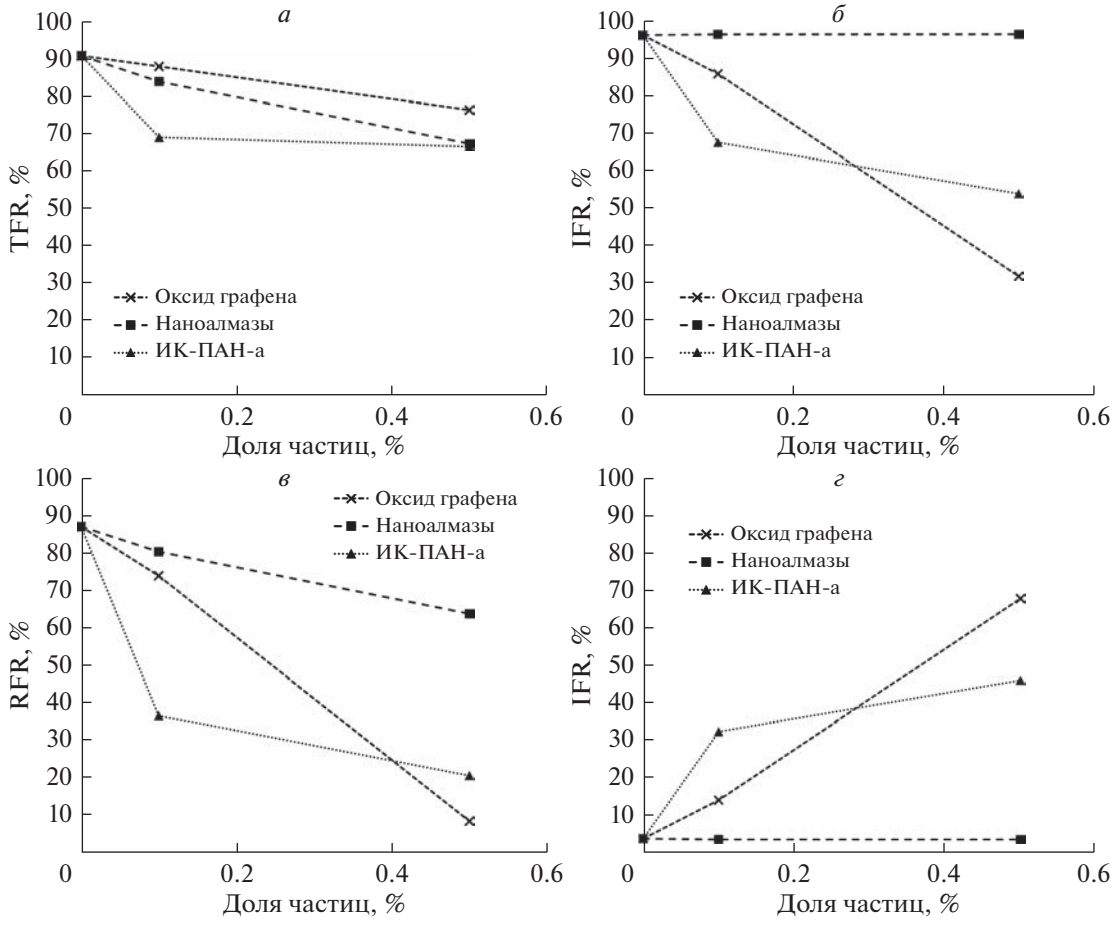

Рис. 9. Параметры засорения мембран при фильтрации растворов нефти 10 г/л в зависимости от содержания углеродных частиц в формовочном растворе.

исходит за счет снижения обратимого вклада RFR. Так как RFR ассоциируется с эффектами концентрационной поляризации и образования гель слоя, то такое снижение может быть связано с уменьшением проницаемости образцов, что способствует ослаблению указанных эффектов. В то же время, поток растворов нефти через мембраны с добавлением углеродных частиц был в 2–3 раза выше чем поток через мембраны без наполнителя. Таким образом, добавление углеродных компонентов оказывает положительное влияние на устойчивость мембран к засорению.

В отличие от мембран с ГО и ИК-ПАН-а мембраны с добавлением наноалмазов показали гораздо более многообещающие результаты. В случае мембран с НА необратимая компонента засорения IFR не увеличивалась при общем снижении величины засорения (рис. 9). Таким образом, добавление НА в полимерную матрицу не только приводило к увеличению проницаемости по растворам нефти с 4.93 до 8.47 кг/м^2 ч атм, но и способствовало тому, что поток чистого толуола после фильтрации нефти составлял более 96% от данной величины для исходной мембраны. Задерживающая способность мембран с добавлением НА при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%. Следует отметить, что в данной работе использовались НА без дополнительной модификации, в то время как одним из их преимуществ является сравнительная простота нанесения на их поверхность различных функциональных групп с целью придания поверхности мембран требуемых свойств. Таким образом, полученный в данной работе позитивный результат имеет значительные перспективы для дальнейшего развития.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках работы были получены мембраны из ПАН с добавлением трех типов углеродных частиц. Показано что добавление частиц оксида графена, пиролизованного под воздействием ИК излучения ПАН и наноалмазов оказывает ограниченное влияние на структуру пор получаемых мембран. В то же время, добавление углеродных компонентов способствует гидрофилизации поверхности мембран, что положительно сказывается на величине потока растворов нефти в толуоле. Анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата методами спектрофотометрии и газовой хроматографии показал, что наряду с асфальтенами мембраны задерживают не только высококипящие компоненты, но и разветвленные молекулы изоалканов. Таким образом, показано, что ГХ метод может быть использован для первичной оценки результатов мембранного разделения.

Сравнение влияния различных частиц углеродных компонентов на процесс разделения растворов нефти в толуоле показал, что добавление углеродных частиц позволяет повысить проницаемость мембран по данной смеси в 2–3 раза, однако добавление ГО и ИК-ПАН-а приводит к увеличению необратимого засорения мембран. В то же время, добавление наноалмазов не только снижает общее засорение мембраны, повышая проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/м^2 ч атм, но и увеличивает задерживающую способность с 66 до 85–89% по сравнению с ПАН мембраной. Таким образом, добавление НА позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола без использование каких-либо методов регенерации, что говорит о хорошей устойчивости мембран к засорению. Так как в работе использовались НА без дополнительной модификации, то полученный позитивный эффект от внедрения наноалмазов в матрицу ПАН имеет значительные перспективы для дальнейшего развития путем модификации поверхности наноалмазов подходящими функциональными группами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

Синтез оксида графена выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий (номер государственной регистрации АААА-А19-119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // Успехи Химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
2. *Mullins O.C., Seifert D.J., Zuo J.Y., Zeybek M.* // Energy & Fuels. 2013. V. 27. № 4. P. 1752.
3. *Sepideh Kashefi, Lotfollahi M.N., Shahrabadi Abbas* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 645.
4. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // Мембраны и Мембранные Технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155.
5. *Saufi S.M., Ismail A.F.* // Carbon. 2004. V. 42. № 2. P. 241.
6. *Arias-Monje P.J., Lu M., Ramachandran J., Kirmani M.H., Kumar S.* // Polymer. 2020. V. 211. P. 123065.
7. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* // Мембраны и Мембранные Технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 286.
8. *Tsai H.-A., Chen Y.-L., Lee K.-R., Lai J.-Y.* // Separation and Purification Technology. 2012. V. 100. P. 97.
9. *Drioli E., Giorno L.* // Encyclopedia of Membranes. Springer. 2016.

10. *Scharnagl N., Buschatz H.* // Desalination. 2001. V. 139. № 1. P. 191.

11. *Tran T.D., Mori S., Suzuki M.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 9. P. 4148.

12. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J.* // Algal Research. 2016. V. 19 P. 128.

13. *Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Van Craenenbroeck S., Vankelecom I.F.J.* // Journal of Membrane Science. 2013. V. 445. P. 25.

14. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.

15. *Miller D.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Paul D.R., Freeman B.D.* // Angewandte Chemie International Edition. 2017. V. 56. № 17. P. 4662.

16. *Rana D., Matsuura T.* // Chemical Reviews. 2010. V. 110. № 4. P. 2448.

17. *Yang X., Zhang B., Liu Z., Deng B., Yu M., Li L., Jiang H., Li J.* // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. № 32. P. 11908.

18. *Cheng B., Li Z., Li Q., Ju J., Kang W., Naebe M.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 534. P. 1.

19. *Ismail N.H., Salleh W.N.W., Ismail A.F., Hasbullah H., Yusof N., Aziz F., Jaafar J.* // Separation and Purification Technology. 2020. V. 233. P. 116007.

20. *Li Y., Huang S., Zhou S., Fane A.G., Zhang Y., Zhao S.* // Journal of Membrane Science. 2018. V. 556. P. 154.

21. *Fang L.-F., Jeon S., Kakihana Y., Kakehi J., Zhu B.-K., Matsuyama H., Zhao S.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 528. P. 326.

22. *Jiang J.-H., Zhu L.-P., Zhang H.-T., Zhu B.-K., Xu Y.-Y.* // Journal of Membrane Science. 2014. V. 457. P. 73.

23. *Grushevenko E., Balynin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A.* // Polymers. 2022. V. 14. № 8. P. 1625.

24. *Ong C.S., Goh P.S., Lau W.J., Misdan N., Ismail A.F.* Fouling and Scaling in Desalination // Desalination. 2016. V. 393. P. 2.

25. *Ayyaru S., Ahn Y.-H.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 525. P. 210.

26. *Wang X., Zhao Y., Tian E., Li J., Ren Y.* // Advanced Materials Interfaces. 2018. V. 5. № 15. P. 1 t701427.

27. *Zhang J., Xue Q., Pan X., Jin Y., Lu W., Ding D., Guo Q.* // Chemical Engineering Journal. 2017. V. 307. P. 643.

28. *Eremin Y., Grekhov A., Belogorlov A.* // Membranes. 2022. V. 12. № 11. P. 1100.

29. *Liu Q., Huang S., Zhang Y., Zhao S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V. 515. P. 109.

30. *Пулялина А.Ю., Тян Н.С., Файков И.И., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 375.

31. *Yu D.-G., Teng M.-Y., Chou W.-L., Yang M.-C.* // Journal of Membrane Science. 2003. V. 225. № 1. P. 115.

32. *Qiu J.-H., Zhang Y.-W., Zhang Y.-T., Zhang H.-Q., Liu J.-D.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. V. 354. № 1. P. 152.

33. *Li X., Fang X., Pang R., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L.* // Journal of Membrane Science. 2014. V. 467. P. 226.

34. *Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y.* // Journal of Membrane Science. 2017. V. 541. P. 529.

35. *Arthanareeswaran G., Sriyamuna Devi T.K., Raajenthiren M.* // Separation and Purification Technology. 2008. V. 64 № 1. P. 38.

36. *Yan L., Li Y.S., Xiang C.B.* // Polymer. 2005. V. 46. № 18. P. 7701.

37. *Zhang X., Fang X., Li J., Pan S., Sun X., Shen J., Han W., Wang L., Zhao S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V. 514. P. 760.

38. *Mochalin V., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y.* // Nano-Enabled Medical Applications. 2020. P. 313.

39. *Krueger A., Lang D.* // Advanced Functional Materials. 2012. V. 22. Functionality is Key. № 5. P. 890.

40. *Etemadi H., Yegani R., Seyfollahi M.* // Separation and Purification Technology. 2017. V. 177. P. 350.

41. *Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volfkovich Yu.M., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baskakov S.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P.* // Electrochemistry Communications. 2018. V. 96. P. 98.

42. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. № 6. P. 103514.

43. *Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Иванов В.И., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Карпачёва Г.П., Бондаренко Г.Н., Волков А.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. № 6. С. 548.

44. *Lee W.H., Bae J.Y., Yushkin A., Efimov M., Jung J.T., Volkov A., Lee Y.M.* // Journal of Membrane Science. 2020. V. 613. P. 118477.

45. *Ефимов М.Н., Жиляева Н.А., Муратов Д.Г., Васильев А.А., Юшкин А.А., Карпачева Г.П.* // Журн. физической химии. 2023. Т. 91. № 1. С. 1.

46. *Bakhtin D., Bazhenov S., Polevaya V., Grushevenko E., Makaev S., Karpacheva G., Volkov V., Volkov A.* // Membranes. 2020. V. 10. № 12. P. 419.

47. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L.* // Journal of Power Sources. 2014. V. 245. P. 33.

48. *Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Zhilyaeva N.A., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B.* // Russian Chemical Bulletin. 2013. V. 62. № 11. P. 2317.

49. *Абаляева В.В., Николаева Г.В., Ефимов М.Н., Ефимов О.Н., Дремова Н.Н., Карпачёва Г.П., Муратов Д.Г.* // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1567.

50. *Овчарова А.А., Василевский В.П., Борисов И.Л., Усоский В.В., Волков В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 418.

Fabrication of Ultrafiltration Membranes from PAN Composites with Hydrophilic Particles for Separation of Heavy Oil Components

A. A. Yushkin[1, *], A. V. Balynin[1], A. P. Nebesskaya[1], M. N. Efimov[1], D. S. Bakhtin[1], S. A. Baskakov[2], and A. Yu. Kanatieva[1]

[1]*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

[2]*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

**e-mail: Halex@ips.ac.ru*

In this work, membranes were obtained from PAN with the addition of particles of graphene oxide (GO), PAN pyrolyzed under the influence of IR radiation (IR-PAN-a) and nanodiamonds (ND). The pore structure of the obtained membranes was studied. It has been shown that the addition of particles slightly reduces the average pore size of the membranes from 17 to 12–15 nm, which leads to a decrease in the membranes water permeance from 158 to 80.9–119.9 kg/m^2 h bar. At the same time, the addition of particles led to hydrophilization of the surface—the water contact angle decreased from 65° to 48°–55°, which contributed to an increase in the flow of oil solutions in toluene by 2–3 times compared to the PAN membrane. At the same time, the addition of GO and IR-PAN-a contributed to a significant increase in the irreversible membrane fouling. On the other hand, the addition of nanodiamonds not only reduced the overall membrane fouling and increased the permeability of the separation mixture from 4.93 to 8.47 kg/m^2 h bar, but also made it possible to recover more than 96% of the pure toluene flux. The membranes rejection with the addition of ND in the filtration of oil solutions in toluene 10 g/L was 85–89%.

Keywords: PAN, membrane, modification, nanodiamonds, graphene oxide, ultrafiltration, oil separation